

## Аномалия микроволнового поглощения льда вблизи $-45^{\circ}\text{C}$ при пластической деформации

© Г.С. Бордонский

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,  
672002 Чита, Россия  
e-mail: lgc255@mail.ru

(Поступило в Редакцию 11 июля 2018 г.)

Измерено микроволновое поглощение образцов пресного льда, подвергающегося пластической деформации при изменении температуры в интервале от 0 до  $-60^{\circ}\text{C}$ . Обнаружено понижение потерь пропускания излучения во льду на частотах 32 и 125 GHz с экстремумом при температуре  $-45^{\circ}\text{C}$ . Эта температура соответствует точке при атмосферном давлении на линии Видома, которая исходит из гипотетической второй критической точки воды в фазовом пространстве давление–температура. Используемая методика измерений позволила получить прослойки глубоко переохлажденной воды во льду и исследовать положение линии Видома и второй критической точки в фазовом пространстве.

DOI: 10.21883/JTF.2019.03.47184.269-18

### Введение

В работе [1] представлены аномалии физических величин переохлажденной воды: теплоемкости при постоянном давлении, изотермической сжимаемости и ряда других при понижении температуры до  $-38^{\circ}\text{C}$ . Аномалии заключались в существенном возрастании этих величин при глубоком охлаждении воды (для давления 0.1 МПа). При аппроксимации полученных в эксперименте зависимостей в область более низких температур, недоступных в эксперименте, была обнаружена температура, равная  $-45^{\circ}\text{C}$ , напоминающая сингулярную точку.

В последующих исследованиях с использованием компьютерных методов было показано существование второй критической точки воды перехода жидкость–жидкость при температуре  $-53^{\circ}\text{C}$  и давлении  $\sim 15\text{--}100$  МПа [2,3]. Это открытие позволило объяснить существующие аномалии свойств переохлажденной воды. Однако неопределенность для значения давления в критической точке, а также зависимость результатов расчетов от размеров кластеров воды требует экспериментального исследования особенностей гипотетической второй критической точки воды. Вместе с тем сложность таких исследований связана с отсутствием технологий получения глубоко переохлажденной воды. Наибольшая температура переохлаждения микронных капель воды, существующих ms, в настоящее время в экспериментах достигла  $-46^{\circ}\text{C}$  [4,5]. Область температур от  $-37$  до  $-120^{\circ}\text{C}$  по этой причине называют „no man’s land“ (недоступная область) [6].

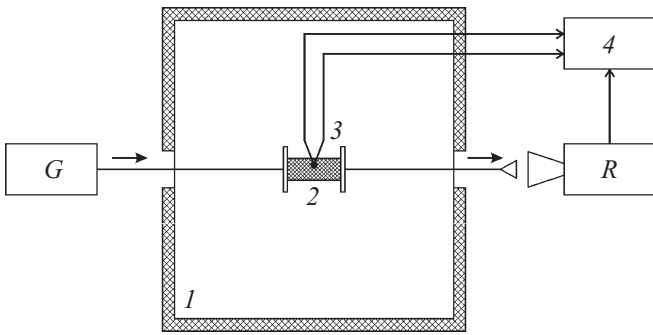
Известно, что для критической точки перехода жидкость–жидкость имеется особенность в виде линии в фазовом пространстве давление–температура, называемая линией Видома [7]. Эта линия исходит из критической точки в однофазную область. При давлении, близком к атмосферному, температура на ней равна  $-45^{\circ}\text{C}$ . Из-за недостатка экспериментальных данных

были предложены различные сценарии аномалий термодинамических величин переохлажденной воды. Поэтому в [8], как и в ряде теоретических исследований, отмечается необходимость проведения экспериментов по изучению физических свойств воды при температурах вблизи линии Видома. Высказывались соображения и о виртуальности второй критической точки, так как в природе глубоко переохлажденная объемная вода не существует.

Цель настоящей работы — изучить возможность получения глубоко переохлажденной воды, создавая во льду пластическую деформацию. Предполагалось, что при кратковременном разрыве водородных связей в кристаллах льда образуются аморфные области, близкие по свойствам объемной воде. При этом выполнено изучение особенностей структурных изменений воды с использованием метода микроволнового просвечивания образцов льда. Если аморфные включения обладают свойствами объемной воды, то ожидали аномалии микроволнового поглощения на линии Видома, где предсказано существенное возрастание флуктуаций энтропии и плотности воды.

### Методика измерений

Для получения переохлажденной воды, близкой по своим параметрам к объемной, был использован способ создания пластической деформации льда, при которой в среде возникают аморфные области с разорванными водородными связями. Для достижения плавности процесса без образования трещин и разрушения образцов был использован способ создания в среде термических напряжений при изменении температуры окружающей среды со скоростью  $1\text{--}10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Термические напряжения создавали быстрым нагреванием или охлаждением всего образца. Известно, что кристаллы водного льда



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки по измерению затухания микроволнового излучения миллиметрового диапазона при пластической деформации льда, подвергающегося резким перепадам температуры: 1 — климатическая камера, 2 — волноводная секция, заполненная льдом, 3 — термодатчик, 4 — система сбора и записи информации, G — генератор, R — приемник излучения.

легко деформируются путем сдвига вдоль базисных плоскостей гексагональных кристаллов. При этом между отдельными частями кристаллов образуются тонкие аморфные прослойки. Эти прослойки в своей структуре имеют разорванные водородные связи и, следовательно, должны обладать свойствами, близкими к свойствам объемной переохлажденной воды. Для регистрации появления и исследования их параметров можно использовать метод микроволновой просвечивающей спектроскопии. В частности, в [9] этот метод был использован для изучения термических напряжений тающего льда, а в [10] — для изучения ускорения химических превращений с участием воды в пористой среде.

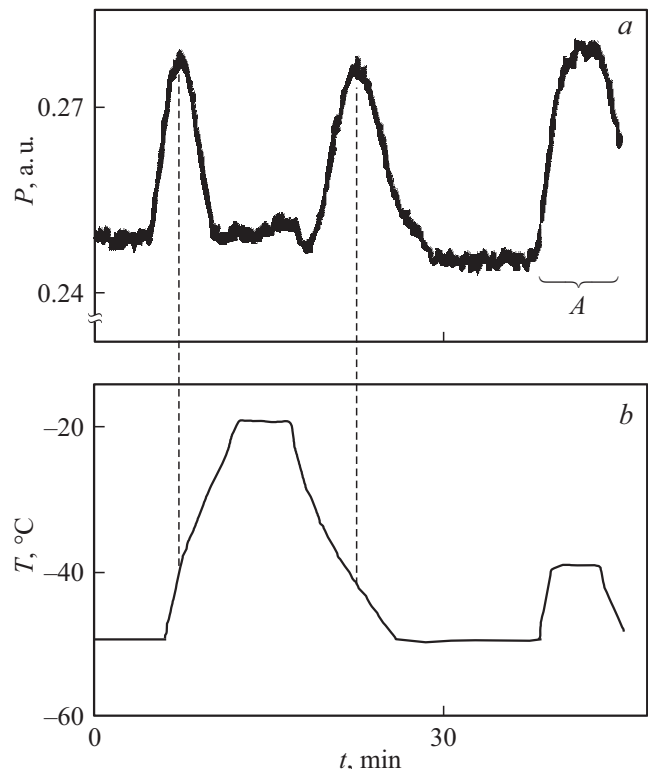
Следует отметить, что в [9] не был сделан вывод о возможности использования пластического течения для исследования глубоко переохлажденной воды, так как измерения проводили вблизи  $0^{\circ}\text{C}$ . Используя этот опыт, была поставлена задача получения переохлажденной воды в теле ледяного образца путем создания в нем пластической деформации при относительно быстрых изменениях температуры (при которых в образце возникает градиент температуры) в широкой области от  $0$  до  $-60^{\circ}\text{C}$ . Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Измерения проходящей через образцы льда мощности излучения были выполнены на частотах 32 и 125 GHz. Пластическая деформация образца льда, помещенного в волновод, достигалась путем линейного изменения во времени температуры окружающей среды. Для этого использовали климатическую камеру ESPEC, в которой располагали медные волноводные секции круглого сечения с диаметрами 6 (для 32 GHz), 4 mm (для 125 GHz) и длиной 50–60 mm.

В волноводной секции замораживали сверхчистую воду при температуре  $-10^{\circ}\text{C}$ . Воду получали с помощью установки очистки Millipore Direct-Q3, ее проводимость  $\sim 0.05 \mu\text{Sm/cm}$ . Секцию со льдом помещали в волноводный тракт, содержащий генератор и приемник излу-

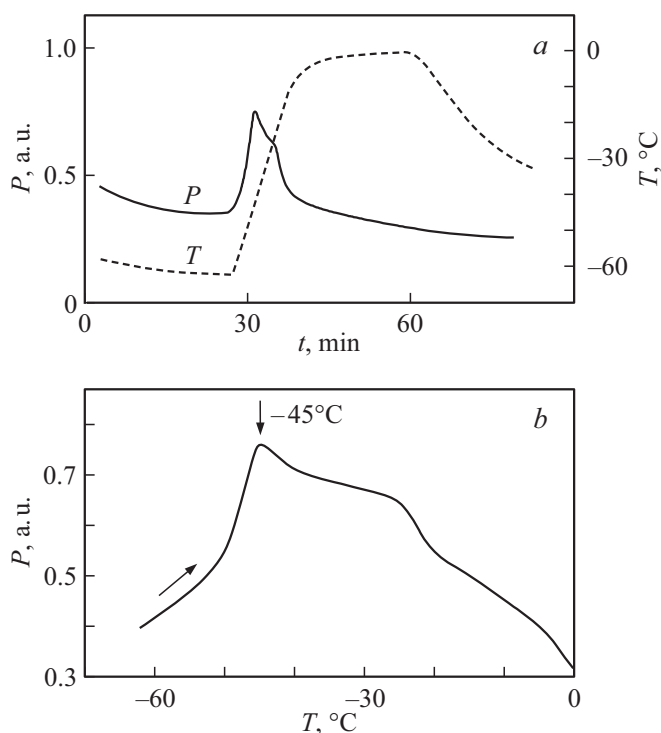
чения. Температуру льда регистрировали при помощи термопары, помещенной в образец через отверстие в стенке волновода. Точность измерения температуры  $\sim 1^{\circ}\text{C}$ .

## Результаты измерений и их обсуждение

Результаты измерений для частоты 32 GHz при изменении температуры льда в интервале  $-50$ – $-20^{\circ}\text{C}$  приведены на рис. 2. На графиках изменений мощности и температуры во времени обнаруживается увеличение проходящей мощности излучения вблизи  $-40$ – $-45^{\circ}\text{C}$ , причем эффект не зависел от того, нагревается лед или охлаждается. Наибольшее приращение проходящей мощности зарегистрировано при изменении температуры от  $-50$  до  $-40^{\circ}\text{C}$  (эта область отмечена на рис. 2, *a* как *A*). Возможно, что при относительно высокой скорости изменения температуры возникает не только градиент температуры, но также не все области образца находятся при ее близких значениях. Это несколько расширяет область температур наблюдаемого эффекта. Тем не менее из полученных данных, показанных на рис. 2, можно сделать вывод о том, что в области температур от  $-50$  до  $-40^{\circ}\text{C}$  проявился особый механизм воздействия



**Рис. 2.** Зависимость проходящей через лед в волноводной секции мощности излучения  $P$  на частоте 32 GHz (*a*) и температуры льда  $T$  от времени измерений  $t$  (*b*). *A* — область изменения температуры от  $-50$  до  $-40^{\circ}\text{C}$ . Вертикальными штриховыми линиями отмечены экстремумы сигнала, совпадающие с резкими изменениями температуры. Мощность представлена в произвольных единицах.



**Рис. 3.** Зависимости проходящей через лед мощности излучения  $P$  на частоте 125 GHz и температуры льда от времени измерений  $t$  (a); зависимость проходящей мощности от температуры (b). Мощность представлена в произвольных единицах.

пластической деформации на микроволновые потери льда.

Для частоты 32 GHz наблюдали приращение мощности излучения на  $\sim 10\%$ . Точнее определение температуры максимума эффекта выполнено на частоте 125 GHz — рис. 3, где наблюдали более выраженные изменения мощности сигнала. На рис. 3, a представлены два графика зависимостей температуры образца и проходящей мощности от времени проведения измерений. На рис. 3, b представлена зависимость мощности от температуры. В области от  $-62$  до  $-10$  °C температура линейно изменялась во времени, при этом проходящая мощность достигла максимального значения при  $-45$  °C. Уровень проходящей мощности при этой температуре возрос в 2 раза по сравнению с  $-62$  °C.

Обнаруженный эффект можно объяснить наложением на структурные изменения в среде, вызванные ее пластической деформацией, флуктуаций энтропии и плотности на линии Видома. Поэтому при температуре  $-45$  °C увеличивался объем аморфной фазы, обладающей низкими потерями.

Ранее в [9] при изучении микроволнового поглощения тающего образца льда, было также обнаружено уменьшение электромагнитных потерь, которое отнесли к появлению аморфного состояния (т.е. разрыву водородных связей части молекул). Аморфизация льда была обнаружена и при рентгеноструктурных исследованиях

образцов, заключенных в прочные металлические кюветы, при температурах  $-5$ – $-20$  °C [11]. Эти образцы были получены замораживанием воды при температуре кипения жидкого азота с последующим их нагреванием. На фазовой диаграмме аморфных льдов [12] они не существуют при  $-5$ – $-20$  °C, следовательно, в данных экспериментах также наблюдали аморфное состояние части образца, вызванное механическими напряжениями и их релаксацией. Особое состояние кристаллической среды при ее пластической деформации отмечено в [13]. Метод микроволнового просвечивания слабопоглощающих сред может быть использован и для исследования свойств образующейся пластической фракции.

Таким образом, в выполненном эксперименте по измерениям микроволновых потерь льда при его пластической деформации подтверждено существование второй критической точки воды. В работе [5] было отмечено, что в ней впервые при рентгеновской спектроскопии испаряющихся в вакууме микрокапель воды экспериментально подтверждено существование линии Видома при  $-44$  °C и второй критической точки воды (была также достигнута рекордная температура переохлажденной объемной воды  $-46$  °C). В наших экспериментах, однако, возможно получение переохлаждения до любых температур, при которых имеет место медленное течение льда.

## Выводы

1. Совпадение минимума микроволновых потерь пропускания излучения через образец льда, подвергшийся пластической деформации, при  $-45$  °C с расчетным значением температуры на линии Видома при атмосферном давлении показывает, во-первых, реальность существования линии Видома и, во-вторых, то, что пластическая компонента льда обладает свойствами переохлажденной воды. Из реальности линии Видома, в свою очередь, следует существование второй критической точки воды, обнаруженной при компьютерном моделировании.

2. Эксперимент показал возможность получения в образцах чистого льда аморфной компоненты, близкой по своим свойствам к объемной жидкой воде на время пластического течения среды в области температур „no man's land“.

3. Можно предположить, что эффект минимума микроволновых потерь в образцах кристаллического льда при пластической деформации должен наблюдаться на всей линии Видома, т.е. в области температур от  $-45$  до  $-53$  °C при повышении давления от 0.1 МПа до его значения в критической точке. Таким способом можно экспериментально уточнить значение давления в этой точке.

## Список литературы

- [1] *Angell C.A., Ogumi M., Sichiya W.J.* // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. N 6. P. 998–1002. DOI: 10.1021/j100395a032
- [2] *Mishima O.* // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133. P. 144503-1–144503-6. DOI: 10.1063/1.3487999
- [3] *Biddle J.W., Holten V., Anisimov M.A.* // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 141. P. 074504-1–074504-10. DOI: 10.1063/1.4892972
- [4] *Sellberg J.A., Huang C., McQuen T.A., Loh N.D., Laksmono H., Schlesinger D., Sierra R.G., Nordlund D., Hampton C.Y., Starodub D., De Ponte D.P., Beye M., Chen C., Martin A.V., Barty A., Wikfeldt K.T., Weiss T.M., Caronna C., Feldkamp J., Skinner L.B., Seibert M.M., Messerschmidt M., Williams G.J., Boutet S., Pettersson L.G.M., Bogan M.J., Nilsson A.* // Nature. 2014. Vol. 510. P. 381–384. DOI: 10.1038/nature13266
- [5] *Kim K.H., Spah A., Pathak H., Perakis F., Mariedahl D., Amann-Winkel K., Sellberg J.A., Lee J.H., Kim S., Park J., Nam K.H., Katayama T., Nilsson A.* // Science. 2017. Vol. 358. P. 1589–1593. DOI: 10.1126/science.aap8269
- [6] *Stanley H.E., Buldyrev S.V., Franzese G., Havlin S., Mallamace F., Kumar P., Plerou V., Preis T.* // Phys. A: Stat. Mech. Appl. 2010. Vol. 389. N 15. P. 2880–2893. DOI: 10.1016/j.physa.2010.02.023
- [7] *Franzese G., Stanley H.E.* // J. Phys. Cond. Mat. 2007. Vol. 19. P. 205126-1–205126-16. DOI: 10.1088/0953-8984/19/20/205126
- [8] *Handle P.H., Loerting T., Scortino F.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2017. Vol. 114. N 51. P. 13336–13344. DOI: 10.1073/pnas.1700103114
- [9] *Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д.* // Радиотехника и электроника. 2014. Т. 59. № 6. С. 587–592. DOI: 10.7868/S0033849414060060 [*Bordonskii G.S., Gurulev A.A., Krylov S.D.* // J. Commun. Techn. Electron. 2014. Vol. 59. N 6. P. 536–540. DOI: 10.1134/S1064226914060060]
- [10] *Бордонский Г.С., Гурулев А.А.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 8. С. 34–40. DOI: 10.21883/PJTF.2017.08.44532.16388 [*Bordonskii G.S., Gurulev A.A.* // Techn. Phys. Lett. 2017. Vol. 43. N 4. P. 380–382. DOI: 10.1134/S1063785017040174]
- [11] *Silonov V.M., Chubarov V.V.* // RENSIT. 2015. Vol. 27. N 1. P. 55–67. DOI: 10.17725/rensit.2015.07.055
- [12] *Chaplin M.* Amorphous Ice and Glassy water [Электронный ресурс]. URL: [http://www1.lsbu.ac.uk/water/amorphous\\_ice.html#super/](http://www1.lsbu.ac.uk/water/amorphous_ice.html#super/) (дата обращения 28.05. 2018).
- [13] *Зув Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А., Плосков Н.А.* // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 855–859. DOI: 10.21883/JTF.2018.06.46016.2542